

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

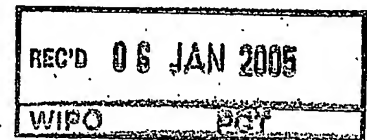
EP04/13432



PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung



Aktenzeichen:

103 56 822.0

Anmeldetag:

5. Dezember 2003

Anmelder/Inhaber:

Bayer Technology Service GmbH,
51373 Leverkusen/DE

Bezeichnung:

Verfahren zur Abtrennung von Pb und Ni aus
Co-haltigen Gemischen

IPC:

C 22 B, C 01 G, C 07 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 30. November 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Sleas

Verfahren zur Abtrennung von Pb und Ni aus Co-haltigen Gemischen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Abtrennung von Nickel und Blei aus sauren wässrigen Co-Lösungen, insbesondere Co-Karbonat-, -Sulfat- oder -Chloridlösungen durch eine Reaktivextraktion unter Absäuerung mittels einer Karbonatlösung.

- 5 Es ist bekannt die Trennung von Kobalt aus Nickel enthaltenden Sulfat-, Karbonat- oder Chlorid-haltigen wässrigen Lösungen mit Hilfe von bis-(2,4,4-trimethylpentyl)-Phosphinsäure (Cyanex 272, Cytec Industries Inc., USA) durchzuführen. Dieser Ionentauscher ist in der Patentschrift EP-0-236-542-B1 zur Trennung von Kobalt und Nickel beschrieben. Bei dem technischen Aufschluss der Rohstoffe (Co-haltiger Schrott, Erze, etc.) durch Säuren werden außer Kobalt und Nickel auch
- 10 eine Vielzahl von verschiedenen Metallionen, z.B. Blei-, Mangan- oder auch Magnesiumionen, in der wässrigen Phase aufgenommen. Hierbei kann durch die Reaktivextraktion mittels Cyanex 272 keine Trennung von Kobalt und Blei durchgeführt werden. Die Abtrennung von Blei wird dann üblicherweise durch Elektrolyse bewirkt. Die Beschreibung des Elektrolyseprozesses ist in dem Standardwerk von Gmelin im Einzelnen beschrieben (Gmelins Handbuch der anorganischen
- 15 Chemie, 8. Auflage, Blei/ Teil B2, Seiten 255 bis 271).

Eine Trennung von Kobalt und Blei durch eine Extraktion (reaktiv oder physikalisch) ist im Bereich der Kobalt- und Nickeltrennung nach dem Stand des Wissen nicht vollständig möglich. Daher wird die Trennung durch elektrochemische Verfahren, wie oben erläutert durchgeführt. Diese Verfahrensweise erweist sich aber als sehr aufwändig (Energiekosten) und beinhaltet einen

20 hohen Verlust an Kobalt (Verlust bis zu 10 %).

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Kobalt- und Blei-haltige Lösungen insbesondere Karbonat-, Sulfat- oder Chloridlösungen mit Hilfe der Reaktivextraktion aufzuarbeiten. Hierbei kann zusätzlich die Aufgabe bestehen außer Blei auch Nickel von Kobalt abzutrennen. Das Verfahren soll in gebräuchlichen Mischer-Scheider-Apparaten oder auch in Extraktionskolonnen

25 durchgeführt werden können und neben der Verbesserung der Qualität auch eine Steigerung der Ausbeute an Kobalt realisieren.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass in das wässrige System zur Ausfällung von Eisenionen die pH-Einstellung mit Hilfe von Karbonat-Lösungen insbesondere von Kobalt- oder Kaliumkarbonatlösungen realisiert wird. Wahlweise kann auch ein Teil der pH-Einstellung

30 mit Natronlauge durchgeführt werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Reinigung von Kobalt- und/oder Nickel-haltigen Gemischen, insbesondere Erzen, Erzaufschlüssen, Legierungen oder Co/Ni-haltigem Schrott, von

anderen Metallen bzw. Metallionen unter Verwendung von Kobalt- und/oder Nickel-enthaltenden wässrigen Lösungen mit den folgenden Schritten:

- 5 A) Erstellen einer Kobalt- und/oder Nickel-haltigen wässrigen, sauren Lösung des Gemisches bei einem Ph-Wert von höchstens pH 3, bevorzugt höchstens pH 2, besonders bevorzugt höchstens pH 1,
- B) Zugaben von Karbonat-haltiger Lösung unter Einstellung eines pH-Wertes von 2 bis 4,5, bevorzugt von pH 2 bis 4, wobei die Karbonat-haltige Lösung bevorzugt eine Konzentration von 0,1 bis 2 mol/l aufweist,
- 10 C) gegebenenfalls Abtrennen von Kupfer- und/oder Chromionen aus der Lösung durch Ausfällen, insbesondere unter Verwendung einer Eisen-III-haltigen Fällungslösung,
- D) Abtrennen der eventuell verbliebenen Eisenionen durch Ausfällen mittels Erhöhung des pH-Wertes der Lösung, insbesondere auf einen pH-Wert von mindestens pH 4,
- 15 E) Abtrennen von gegebenenfalls vorhandenen Blei-, Mangan- oder Kalzium-Ionen aus der Lösung mittels Lösungsextraktion unter Verwendung eines organischen Extraktionsmittels auf Basis von Phosphorsäureestern als Ionentauscher, wobei die Lösung zu Beginn der Extraktion einen pH-Wert von 2 bis 5, bevorzugt von 2,5 bis 3,5 aufweist,
- 20 F) Abtrennen der restlichen Bleiionen und gegebenenfalls Nickelionen mittels Lösungsextraktion unter Verwendung eines organischen Extraktionsmittels auf Basis von Phosphorsäureestern als Ionentauscher, wobei die Lösung zu Beginn der Extraktion auf einen pH-Wert von höchstens 2 eingestellt wird und wobei die Blei- und/oder Nickelionen in der wässrigen Phase verbleiben,
- G) Reinigen und Aufarbeiten der Kobalt-haltigen organischen Phase aus Schritt F) und/oder Reinigung und Aufarbeiten der Nickel-haltigen wässrigen Phase aus Schritt F).

25 Bevorzugt enthält die Karbonat-haltige Lösung Natrium-, Kalzium-, Kalium-, oder Kobaltcarbonat oder eine Mischung dieser Karbonate.

Der Phosphorsäureester zur Durchführung der Schritte E) und/oder F) ist bevorzugt ausgewählt aus Di-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure oder bis-(2,4,4-trimethylpentyl)-Phosphinsäure oder einem beliebigen Gemisch dieser beiden Verbindungen.

Als Ionentauscher wird insbesondere bevorzugt ein Gemisch von Di-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure und bis-(2,4,4-trimethylpentyl)-Phosphinsäure im Gewichtsverhältnis von 10:90 bis 90:10 bevorzugt von 20:80 bis 80:20 verwendet.

5 Als organisches Lösungsmittel des organischen Extraktionsmittels für die Durchführung der Schritte E) und/oder F) wird besonders bevorzugt ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff oder ein Gemisch solcher Kohlenwasserstoffe verwendet, insbesondere ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff mit 4 bis 18, besonders bevorzugt 10 bis 14 Kohlenstoffatomen.

10 Besonders bevorzugt wird die Lösungsextraktion gemäß Schritt E) und/oder F) bei einem Mengenverhältnis zwischen Lösung und Extraktionsmittel von 1:5 bis 5:1, bevorzugt 1:2 bis 2:1 durchgeführt.

Besonders bevorzugt ist eine Ausführung des Verfahrens, bei der im Verlauf der Extraktion gemäß Schritt E) der pH-Wert der Lösung auf bis zu 3,5 steigt.

15 Besonders bevorzugt ist auch eine Ausführung des Verfahrens, bei der im Verlauf der Extraktion gemäß Schritt F) der pH-Wert der Lösung auf bis zu pH 5 steigt.

Besonders bevorzugt ist eine Variante des Verfahrens, die dadurch gekennzeichnet ist, dass für den Fall, dass Kobaltkarbonat aus der Aufreinigung gemäß Schritt G) erhalten wird, ein Teil dieses Kobaltkarbonats in Schritt B) als Karbonatquelle für die Karbonatlösung verwendet wird.

20 Durch die extraktive Trennung von Kobalt und Blei z.B. mittels Cyanex 272 in Karbonat-haltigen Systemen ist es nun möglich ohne eine elektro-chemische Aufarbeitung der wässrigen Phase zu verfahren. Da bei elektro-chemischer Aufarbeitung mit Ausbeuteverlusten zu rechnen ist und relativ hohen Kosten zum Betrieb des Verfahrens entstehen zeigen sich in der wesentlich günstigeren Reaktivextraktion die Verfahrensvorteile.

25 Zur Anwendung des Verfahrens sollte die saure, wässrige Co-Lösung mit einer Karbonatlösung auf einen basischen pH-Wert eingestellt werden. Dieser sollte bevorzugt im Bereich von 1 bis 2 liegen. Aber auch höhere pH-Werte von 1 bis 4 sind hier einstellbar.

30 Das Verfahren kann in den bekannten Apparaten zur Extraktion (Rührkessel, Mischer-Scheider-Apparaturen, Extraktionskolonnen oder auch Zentrifugalextraktoren eingesetzt werden. Hierbei können die Apparate in Kaskaden verschaltet, oder als Zwischenstufen eingesetzt werden. Die Einstellung der benötigten pH-Werte zu Extraktion kann mit den üblichen Säuren und Basen vorgenommen werden.

Überraschend wurde gefunden, das Kobalt und Blei im Karbonat-haltigen Systemen einen wesentlich größeren Trennfaktor aufweisen, als in reinen Sulfat oder Chlorid Systemen.

Die Erfindung wird nachstehend unter Verwendung der Figuren beispielhaft näher erläutert.

Es zeigen:

5 Fig. 1 Die Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchungen

Fig. 2

Beispiele**Beispiel 1**

Es wurde eine Stammlösung mit Kobalt, Nickel und Blei hergestellt. Die Metalle wurden in die Lösung als Kobaltchlorid, Nickelchlorid und Bleichlorid eingesetzt. Zur Lösung der Metallsalze wurde die wässrige Phase mit Salzsäure angesäuert. Die hergestellten Lösungen wurden anschließend zentrifugiert und somit nicht gelöste Salze abgetrennt. Nach der Zentrifugation die Lösung in 5 Chargen aufgeteilt. Die 5 Chargen wurden entsprechend Tabelle 1 mit Natronlauge, Ammoniak, Natriumkarbonat, Kalziumkarbonat und Pottasche versetzt. Anschließend wurden die Konzentration der Metallionen analytisch bestimmt.

10 **Tabelle 1:** Ausgangslösungen

| Grundlösung | Einwaagen | $\text{CO}_3^{(2-)}$ | | Pb | Ni |
|------------------|---------------------------------|----------------------|------|-------|------|
| | | ml / g | pH | mol/L | g/L |
| | | 200 | | | 1 |
| Ausgangslösung A | NaOH (ml) | 26 | 1 | | 0,91 |
| Ausgangslösung B | NH ₃ (ml) | 40 | 0,99 | | 1,1 |
| Ausgangslösung C | Na ₂ CO ₃ | 23,10 | 1,02 | 0,218 | 1,1 |
| Ausgangslösung D | CaCO ₃ | 21,81 | 1,29 | 0,218 | 1 |
| Ausgangslösung E | K ₂ CO ₃ | 30,12 | 0,29 | 0,218 | 1,1 |

Die organische Phase wird aus Cyanex 272 und Escaid 120 hergestellt. Hierzu wurde ein Mischung von 20 vol% Cyanex 272 in Escaid 120 angesetzt. Diese Mischung wurde mit HCl (9vol%) vorgestrippt. Hierbei wurde die Mischung bei 60°C im Volumenverhältnis von 1:3 (Salzsäure zu organischer Phase) für 20 min vermischt. Nach der Phasentrennung erfolgte die Aktivierung der organischen Phase. Hierzu wurde eine 12,5 vol% Natronlauge und die organischen Phase in einem Volumenverhältnis von 1:15 (Natronlauge zu organischer Phase) eingesetzt. Die Aktivierung wurde bei 60°C durchgeführt. Nach vollständiger Phasentrennung, wurden die Phasen separiert. Die organische Phase wurde zur Durchführung der Gleichgewichtsversuche eingesetzt. Die Schüttelversuche wurden bei 60°C durchgeführt. Die Kontaktzeit betrug 20 min. Zur analytischen Bestimmung wurde die Konzentration des Bleis in der organischen Phase bestimmt. Tabelle 7 zeigt die erhaltenen Extraktionsausbeuten:

A.) Schüttelversuche mit Natronlauge.

Die vorhandene wässrige Lösung wird mit 26 mL NaOH (1mol/L) versetzt

Tabelle 2: Schüttelversuche mit NaOH

| Einwaage | | | org. Konz. | wässr. Konz | Ausbeute | |
|----------|------------------|----------------|------------|-------------|----------|------|
| pH | organische Phase | wässrige Phase | Pb | Pb | Pb | |
| - | ml | ml | mg/L | mg/L | [%] | |
| 1 | 3,12 | 100 | 53,2 | 6,15 | 844 | 1,35 |
| 2 | 2,49 | 100 | 59,8 | 4,05 | 754 | 0,89 |
| 3 | 1,98 | 100 | 66,2 | 1,50 | 685 | 0,33 |

5 B.) Schüttelversuche mit Ammoniak

Die vorhandene wässrige Lösung wird mit 40 mL NH₃ (25%ig) versetzt

Tabelle 3: Schüttelversuche mit NH₄OH

| Einwaage | | | org. Konz. | wässr. Konz | Ausbeute | |
|----------|------------------|----------------|------------|-------------|----------|------|
| pH | organische Phase | Wässrige Phase | Pb | Pb | Pb | |
| - | ml | ml | mg/L | mg/L | [%] | |
| 4 | 3 | 100 | 55,8 | 5,25 | 976 | 0,95 |
| 5 | 2,51 | 100 | 65,5 | 2,85 | 835 | 0,52 |
| 6 | 2,02 | 100 | 71,0 | 0,82 | 773 | 0,15 |

C.) Schüttelversuche mit Natriumkarbonat

10 Die vorhandene wässrige Lösung wurde mit 23,1g Na₂CO₃

(entspricht $n(\text{CO}_3^{2-}) = 0,218 \text{ mol}$) versetzt.

Tabelle 4: Schüttelversuche mit Na_2CO_3

| Einwaage | | | | org. Konz. | wässr. Konz | Ausbeute |
|----------|------------------|----------------|------|------------|-------------|----------|
| pH | organische Phase | wässrige Phase | Pb | Pb | Pb | |
| - | ml | ml | mg/L | mg/L | [%] | |
| 7 | 3,01 | 100 | 50,0 | 3,00 | 1094 | 0,55 |
| 8 | 2,53 | 100 | 64,2 | 1,80 | 854 | 0,33 |
| 9 | 2,02 | 100 | 68,6 | 0,86 | 800 | 0,16 |

D.) Schüttelversuche mit Kalziumkarbonat

Die vorhandene wässrige Lösung wurde mit 21,81g CaCO_3

5 (entspricht $n(\text{CO}_3^{2-}) = 0,218 \text{ mol}$) versetzt.

Tabelle 5: Schüttelversuche mit Ca_2CO_3

| Einwaage | | | org. Konz. | wässr. Konz | Ausbeute | |
|----------|------------------|----------------|------------|-------------|----------|------|
| pH | organische Phase | wässrige Phase | Pb | Pb | Pb | |
| - | ml | ml | mg/L | mg/L | [%] | |
| 10 | 2,96 | 100 | 54,4 | 2,40 | 915 | 0,48 |
| 11 | 2,47 | 100 | 67,5 | 2,25 | 737 | 0,45 |
| 12 | 1,96 | 100 | 71,0 | 0,82 | 703 | 0,16 |

E.) Schüttelversuche mit Pottasche

Die vorhandene wässrige Lösung wurde mit 30,12g K_2CO_3

10 (entspricht $n(\text{CO}_3^{2-}) = 0,218 \text{ mol}$) versetzt.

Tabelle 6: Schüttelversuche mit K_2CO_3

| Einwaage | | | org. Konz. | wässr. Konz | Ausbeute | |
|----------|------------------|----------------|------------|-------------|----------|------|
| pH | organische Phase | Wässrige Phase | Pb | Pb | Pb | |
| - | ml | ml | mg/L | mg/L | [%] | |
| 13 | 3 | 100 | 58,5 | 3,15 | 935 | 0,57 |
| 14 | 2,51 | 100 | 60,1 | 2,55 | 911 | 0,46 |
| 15 | 2 | 100 | 66,4 | 1,40 | 826 | 0,25 |

Figur 1 zeigt die Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchungen. Dargestellt ist die Extraktionsausbeute in Abhängigkeit vom pH Wert.

Beispiel 2

- 5 Es wurde eine Betriebslösung mit verschiedenen Metallen eingesetzt. Der Gesamtmetallgehalt der Lösung betrug 80 g/l. Hierbei wurde Kobalt mit 52,9 g/l und Blei mit 130 mg/l bestimmt. Zur Untersuchung der Extraktion von Blei und Kobalt wurden Gleichgewichtsversuche mit einer Mischung aus bis-(2,4,4-trimethylpentyl)-Phosphinsäure und aus Di-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure durchgeführt. Die Versuche wurden wie folgt durchgeführt:

- 10 A.) Versuche mit einer Mischung von bis-(2,4,4-trimethylpentyl)-Phosphinsäure und aus Di-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure

- Zur Durchführung der Versuche wurde die Kobaltchloridlösung mit Kobaltkarbonat abgestumpft. Hiernach folgte die Einstellung des pH-Wertes für die verschiedenen Versuchspunkte mit Natronlauge. Tabelle 7 zeigt die eingesetzten Mengen an organischer und wässriger Phase, sowie
15 die entsprechend eingesetzte Menge an Natronlauge. Die organische Phase wurde aus bis-(2,4,4-trimethylpentyl)-Phosphinsäure, Di-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure und Escaid 120 als Lösungsmittel zusammengesetzt. Das Verhältnis der Bestandteile wurde mit 10 vol% bis-(2,4,4-trimethylpentyl)-Phosphinsäure, 10 vol% aus Di-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure und 80 vol% Escaid 120 festgelegt.

- 20 Tabelle 7: Eingesetzte Phasen Beispiel 2A)

| Probe | OP | Gesamt AP | CoCl ₂ | NaOH |
|-------|-----|-----------|-------------------|-------|
| | MI | MI | ml | ml |
| 1 | 400 | 100 | 99,50 | 0,50 |
| 2 | 400 | 100 | 97,50 | 2,50 |
| 3 | 400 | 100 | 95,00 | 5,00 |
| 4 | 400 | 100 | 90,00 | 10,00 |
| 5 | 400 | 100 | 85,00 | 15,00 |
| 6 | 400 | 100 | 90,00 | 10,00 |
| 7 | 400 | 100 | 89,50 | 10,50 |
| 8 | 400 | 100 | 80,00 | 20,00 |
| 9 | 400 | 100 | 89,40 | 10,60 |

| Probe | OP | Gesamt AP | CoCl ₂ | NaOH |
|-------|-----|-----------|-------------------|-------|
| | ml | ml | ml | ml |
| 10 | 400 | 100 | 87,50 | 12,50 |
| 11 | 400 | 100 | 75,00 | 25,00 |
| 12 | 400 | 100 | 86,50 | 13,50 |

Die beiden Phasen wurden intensiv bei 45°C für 20 min vermischt und danach getrennt. Tabelle 8 zeigt die erhaltenen Ergebnisse

Tabelle 8: Extraktionsausbeuten für die Extraktion ein Kobaltchloridlösung, welche mit Kobaltcarbonat abgestumpft wurde und anschließend mit einer Mischung aus Escaid 120, bis-(2,4,4-trimethylpentyl)-Phosphinsäure und aus Di-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure extrahiert wurde.

| Versuch | X(Co) | | Ausbeute | X(Pb) | | Ausbeute |
|---------|---------|-------|----------|---------|--------|----------|
| | Wässrig | | | wässrig | | |
| | pH | g/l | % | g/l | % | |
| 1 | 1,09 | 52,00 | 0,2 | 135,00 | 0,00 | |
| 2 | 1,93 | 49,10 | 4,9 | 125,00 | 0,00 | |
| 3 | 2,29 | 42,60 | 15,5 | 115,00 | 0,00 | |
| 4 | 2,76 | 28,90 | 39,3 | 110,00 | 0,00 | |
| 5 | 3,27 | 15,20 | 55,0 | 93,00 | 0,00 | |
| 6 | 3,80 | 9,90 | 78,1 | 100,00 | 34,55 | |
| 7 | 3,97 | 9,50 | 80,0 | 105,00 | 34,13 | |
| 8 | 4,07 | 2,00 | 82,1 | 30,00 | 46,43 | |
| 9 | 4,20 | 1,80 | 95,7 | 73,00 | 48,81 | |
| 10 | 5,43 | 0,14 | 99,7 | 0,00 | 100,00 | |
| 11 | 6,01 | 0,55 | 98,1 | 0,00 | 100,00 | |
| 12 | 6,08 | 0,02 | 100,0 | 0,00 | 100,00 | |

B.) Zur Durchführung der Versuche wurde die analoge Lösung wie in Beispiel 2.A) eingesetzt. Die pH-Werteinstellung für die verschiedenen Versuchspunkte wurde analog Tabelle 9 durchgeführt. Die organische Phase wurde aus 20vol% aus Di-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure und 80 vol% Escaid 120 zusammengesetzt. Die Versuche wurden in einem Phasenverhältnis von 100 ml wässriger Kobaltchloridlösung und 300 ml organischer Phase durchgeführt.

Die beiden Phasen wurden intensiv bei 30°C für 15 min vermischt und danach getrennt. Tabelle 10 zeigt die erhaltenen Ergebnisse

Tabelle 9: Eingesetzte Phasen Beispiel 2B)

| Probe | OP | Gesamt AP | CoCl ₂ | NaOH |
|-------|-----|-----------|-------------------|------|
| | ml | ml | ml | ml |
| 1 | 300 | 100 | 100 | 0 |
| 2 | 300 | 100 | 98,5 | 1,5 |
| 3 | 300 | 100 | 95,0 | 5,0 |
| 4 | 300 | 100 | 90,0 | 10,0 |
| 5 | 300 | 100 | 87,0 | 13,0 |
| 6 | 300 | 100 | 85,0 | 15,0 |
| 7 | 300 | 100 | 83,5 | 16,5 |
| 8 | 300 | 100 | 80,0 | 20,0 |
| 9 | 300 | 100 | 77,0 | 23,0 |
| 10 | 300 | 100 | 73,5 | 26,5 |

5. **Tabelle 10:** Extraktionsausbeuten für die Extraktion ein Kobaltchloridlösung, welche mit Kobaltcarbonat abgestumpft wurde und anschließend mit einer Mischung aus Escaid 120 und aus Di-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure extrahiert wurde.

| Versuch | | X(Co) | Ausbeute | X(Pb) | Ausbeute |
|---------|------|---------|----------|---------|----------|
| | | Wässrig | Co | wässrig | Pb |
| | pH | g/l | % | g/l | % |
| 1 | 1,12 | 52,48 | 0,50 | 120 | 0 |
| 2 | 1,63 | 50,25 | 3,90 | 115 | 0,0 |
| 3 | 2,19 | 41,65 | 14,74 | 100 | 31,0 |
| 4 | 2,75 | 28,17 | 38,99 | 63 | 53,3 |
| 5 | 3,16 | 20,3 | 54,18 | 53 | 61,0 |
| 6 | 3,42 | 14,28 | 66,85 | 29 | 70,6 |
| 7 | 3,63 | 9,99 | 76,43 | 17 | 83,0 |
| 8 | 4,50 | 1,6 | 96,12 | 0 | 100,0 |
| 9 | 5,71 | 0,425 | 98,91 | 0 | 100,0 |
| 10 | 7,35 | 0,43 | 98,69 | 0 | 100,0 |

In Figur 2 ist die Darstellung der Extraktionsausbeuten und der entsprechenden Verschiebung der Bleisotherme durch den Einsatz einer Mischung aus Di-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure und bis-(2,4,4-trimethylpentyl)-Phosphinsäure wiedergegeben.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Reinigung von Kobalt- und/oder Nickel-haltigen Gemischen von anderen Metallen bzw. Metallionen unter Verwendung von Kobalt- und/oder Nickel-enthaltenden wässrigen Lösungen mit den folgenden Schritten:

5 A) Erstellen einer Kobalt- und/oder Nickel-haltigen wässrigen, sauren Lösung des Gemisches bei einem Ph-Wert von höchstens pH 3, bevorzugt höchstens pH 2, besonders bevorzugt höchstens pH 1,

10 B) Zugabe von Karbonat-haltiger Lösung unter Einstellung eines pH-Wertes von 2 bis 4,5, bevorzugt von pH 2 bis 4, wobei die Karbonat-haltige Lösung bevorzugt eine Konzentration von 0,1 bis 2 mol/l aufweist,

C) gegebenenfalls Abtrennen von Kupfer- und/oder Chromionen aus der Lösung durch Ausfällen, insbesondere unter Verwendung einer Eisen-III-haltigen Fällungslösung,

15 D) Abtrennen der eventuell verbliebenen Eisenionen durch Ausfällen mittels Erhöhung des pH-Wertes der Lösung,

20 E) Abtrennen von gegebenenfalls vorhandenen Blei-, Mangan- oder Kalzium-Ionen aus der Lösung mittels Lösungsextraktion unter Verwendung eines organischen Extraktionsmittels auf Basis von Phosphorsäureestern als Ionentauscher, wobei die Lösung zu Beginn der Extraktion einen pH-Wert von 2 bis 5, bevorzugt von 2,5 bis 3,5 aufweist,

25 F) Abtrennen der restlichen Bleiionen und gegebenenfalls Nickelionen mittels Lösungsextraktion unter Verwendung eines organischen Extraktionsmittels auf Basis von Phosphorsäureestern als Ionentauscher, wobei die Lösung zu Beginn der Extraktion auf einen pH-Wert von höchstens 2 eingestellt wird und wobei die Blei- und/oder Nickelionen in der wässrigen Phase verbleiben,

G) Reinigen und Aufarbeiten der Kobalt-haltigen organischen Phase aus Schritt F) und/oder Reinigung und Aufarbeiten der Nickel-haltigen wässrigen Phase aus Schritt F).

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Karbonat-haltige Lösung Natrium-, Kalzium-, Kalium-, oder Kobaltcarbonat oder eine Mischung dieser Karbonate enthält.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Phosphorsäureester zur Durchführung der Schritte E) und/oder F) ausgewählt ist aus Di-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure oder bis-(2,4,4-trimethylpentyl)-Phosphinsäure oder einem beliebigen Gemisch dieser beiden Verbindungen.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Ionentauscher ein Gemisch von Di-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure und bis-(2,4,4-trimethylpentyl)-Phosphinsäure im Gewichtsverhältnis von 10:90 bis 90:10 bevorzugt von 20:80 bis 80:20 verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als organisches Lösungsmittel des organischen Extraktionsmittels für die Schritte E) und/oder F) ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff oder ein Gemisch solcher Kohlenwasserstoffe verwendet wird, insbesondere ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff mit 4 bis 18, besonders bevorzugt 10 bis 14 Kohlenstoffatomen.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösungsextraktion gemäß Schritt E) und/oder F) bei einem Mengenverhältnis zwischen Lösung und Extraktionsmittel von 1:5 bis 5:1, bevorzugt 1:2 bis 2:1 durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass im Verlauf der Extraktion gemäß Schritt E) der pH-Wert der Lösung auf bis zu 3,5 steigt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass im Verlauf der Extraktion gemäß Schritt F) der pH-Wert der Lösung auf bis zu pH 5 steigt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass für den Fall das Kobaltkarbonat aus der Aufreinigung gemäß Schritt G) erhalten wird, ein Teil dieses Kobaltkarbonats in Schritt B) als Karbonatquelle für die Karbonatlösung verwendet wird.

Verfahren zur Abtrennung von Pb und Ni aus Co-haltigen Gemischen

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur selektiven Abtrennung von Nickel und Blei aus sauren wässrigen Co-Lösungen, insbesondere Co-Karbonat-, -Sulfat- oder -Chloridlösungen beschrieben durch eine Reaktivextraktion unter Absäuerung mittels einer Karbonatlösung.

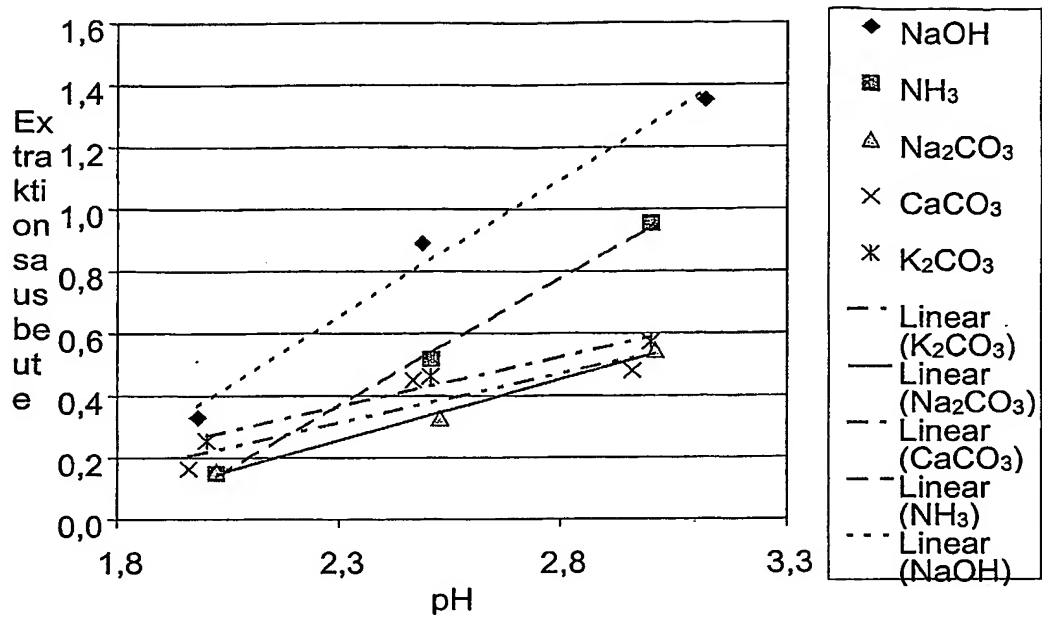


Fig. 1

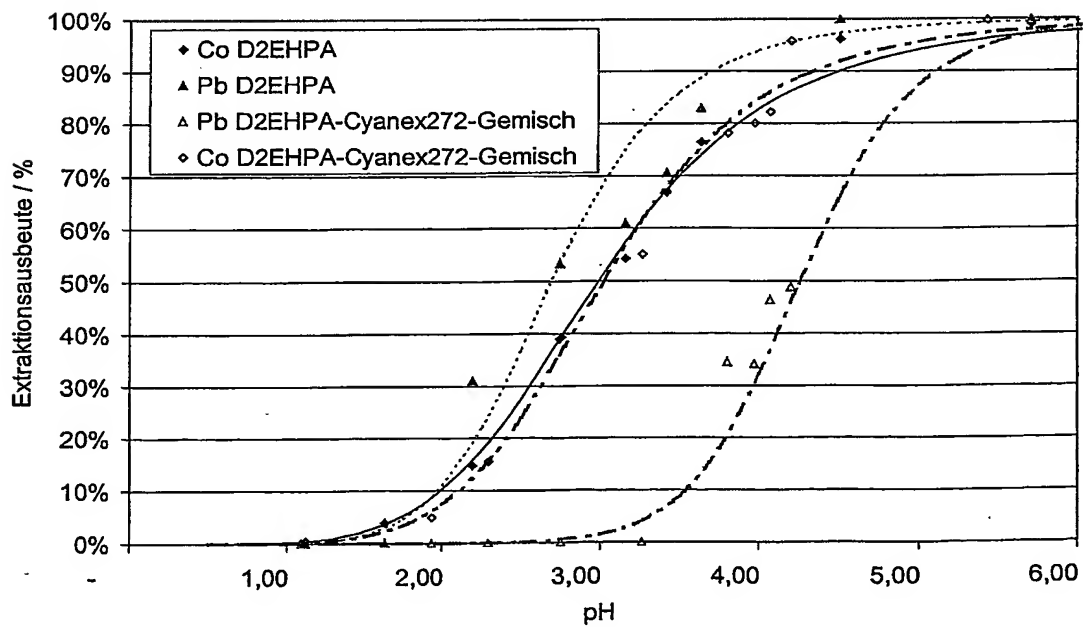


Fig. 2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.